



⑫ Offenlegungsschrift  
⑩ DE 43 02 539 A 1

⑮ Int. Cl. 5:  
**C 04 B 2/00**  
C 04 B 2/06  
C 04 B 24/26  
C 04 B 24/04  
C 01 F 11/02  
C 01 F 5/14

⑯ Aktenzeichen: P 43 02 539.0  
⑯ Anmeldetag: 29. 1. 93  
⑯ Offenlegungstag: 5. 8. 93

DE 43 02 539 A 1

⑯ Unionspriorität: ⑯ ⑯ ⑯  
31.01.92 BE 09200104

⑯ Erfinder:  
Langelin, Henri-René, Dr.-Ing., Caffiers, FR

⑯ Anmelder:  
Lhoist Recherche et Developpement S.A.,  
Ottignies-Louvain-La-Neuve, BE

⑯ Vertreter:  
Frhr. von Pechmann, E., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.;  
Behrens, D., Dr.-Ing.; Brandes, J., Dipl.-Chem.  
Dr.rer.nat.; Goetz, R., Dipl.-Ing. Dipl.-Wirtsch.-Ing.;  
von Hellfeld, A., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat., Pat.-Anwälte;  
Würtenberger, G., Rechtsanw., 8000 München

⑯ Kalk- und/oder Magnesiumhydroxid-Aufschämmung, ihre Herstellung und so erhaltenes Hydroxid

⑯ Die Aufschämmung von Kalk- und/oder Magnesiumhydroxid mit einem Gehalt an Trockensubstanz von mehr als 60% enthält ein Anion oder Polyanion einer anorganischen Säure sowie ein Polyanion, das vorzugsweise ein acrylisches Polymer oder Copolymer ist.  
Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung einer solchen Aufschämmung, die Körner, die diese Aufschämmung bilden sowie Mikroblättchen, die durch Vermahlen der Körner erhalten werden.

DE 43 02 539 A 1

BEST AVAILABLE COPY

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine Kalk- und/oder Magnesiumhydroxid-Aufschlämmung mit einem Trockensubstanzgehalt von mehr als 60%.

5 Es ist bekannt, Kalk- und/oder Magnesiumhydroxid-Aufschlämmungen durch Reaktion von CaO, MgO, CaO—MgO mit Wasser oder durch Vermischen von Calciumhydroxid und/oder Magnesiumhydroxid in einem wässrigen Medium herzustellen.

Bei der Herstellung von Kalkmilch bzw. einer Kalkaufschlämmung durch Reaktion von ungelöschem bzw. gebranntem Kalk mit Wasser ist die mittlere Teilchengröße der Calciumhydroxidteilchen sehr gering, so daß der 10 Gehalt an Calciumhydroxidteilchen in der Aufschlämmung weniger als 20 bis 30 Gew.-% betragen muß, damit eine ausreichende Fließfähigkeit oder eine ausreichende Pumpfähigkeit der Aufschlämmung sichergestellt ist.

Um diesen Gehalt bis auf 50% zu erhöhen, wird in der EP-A-03 13 483 die Verwendung eines Polymeren und/oder Copolymeren aus mindestens einem ethylenischen Monocarbonsäuremonomeren empfohlen.

15 Es ist auch bekannt, daß bei Zunahme der Teilchengröße der Calciumhydroxidteilchen die spezifische Oberfläche dieser Teilchen abnimmt und daß man durch Vergrößern des Durchmessers der Calciumhydroxidteilchen die Viskosität der Kalkaufschlämmung verringern oder auch bei einer vorbestimmten Viskosität den Trockensubstanzgehalt der Aufschlämmung erhöhen kann.

20 Um die Teilchengröße von Ca(OH)<sub>2</sub> zu erhöhen und damit die Viskosität der Kalkaufschlämmung zu verringern, wurde bereits in der US-PS 44 64 353 vorgeschlagen, gebrannten Kalk in einem wässrigen Medium in Gegenwart von 0,5 bis 5 Gew.-% Calciumsulfat, bezogen auf das Gewicht des gebrannten Kalks, der gelöscht werden soll, zu löschen. Nach dieser Druckschrift wird der gebrannte Kalk gelöscht, bis die Temperatur des Reaktionsmediums etwa 85°C beträgt.

25 Versuche haben gezeigt, daß gemäß einem solchen Verfahren erhaltene Kalkaufschlämmungen einen Trockensubstanzgehalt in der Größenordnung von maximal 40—45% aufweisen können.

30 Wie auf Seite 335 von "Chemistry and Technology of Lime and Limestone" angegeben, wird durch Verwendung von Wasser, das SO<sub>2</sub> enthält, zum Löschen von gebranntem Kalk die Hydratationsgeschwindigkeit des Kalks verringert und die Bildung von großen bzw. dicken Teilchen begünstigt, die schnell sedimentieren. Kalkaufschlämmungen, die durch Löschen von gebranntem Kalk in Gegenwart von CaSO<sub>4</sub> hergestellt worden sind, weisen aufgrund dieser schnellen Sedimentation nur eine relative Stabilität bzw. Beständigkeit in der Zeit auf.

35 Die vorliegende Erfindung hat zum Ziel, diese Nachteile zu beheben. Sie betrifft daher eine Kalk- und/oder Magnesiumhydroxid-Aufschlämmung mit einem Trockensubstanzgehalt von mehr als 60 Gew.-%, wobei diese Aufschlämmung jedoch zeitstabil ist, d. h. daß mit Hilfe dieser Aufschlämmung das Problem der Sedimentation von Teilchen vermieden bzw. verhindert wird. Die Erfindung betrifft daher eine Kalk- und/oder Magnesiumhydroxid-Aufschlämmung, die eine Viskosität von weniger als 20 P und einen Trockensubstanzgehalt von mehr als 60 Gew.-% aufweist.

40 Eine solche Aufschlämmung kann durch Löschen von CaO, MgO, CaO—MgO, vorzugsweise von CaO, mit Wasser in Gegenwart eines Anions einer anorganischen Säure, insbesondere von SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> und Cl<sup>-</sup> und in Gegenwart eines Polyanions erhalten werden.

45 Gemäß einem besonderen Merkmal enthält die erfindungsgemäße Aufschlämmung mindestens ein Anion oder Polyanion einer anorganischen Säure, vor allem einer starken Säure und vorteilhafterweise einer Säure, die aus Schwefelsäure, schwefliger Säure, Chlorwasserstoffsäure ausgewählt worden ist, sowie mindestens ein Polyanion.

50 Das Anion der anorganischen Säure, das vorteilhafterweise SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup> oder ein Gemisch aus diesen ist, ist in der Kalkaufschlämmung in einer Konzentration vorhanden, die allgemein 1 bis 50 g/l, vorteilhafterweise 6 bis 50 g/l und vorzugsweise 6 bis 30 g/l ausmacht.

55 Vorteilhafterweise stammt dieses Anion aus einem Calcium- oder Magnesiumsalz einer anorganischen Säure, insbesondere aus CaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>, CaSO<sub>4</sub> (vorzugsweise in Form von CaSO<sub>4</sub> · 1/2 H<sub>2</sub>O), MgSO<sub>4</sub> (vorzugsweise in Form von MgSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O) und ihren Gemischen.

60 Das bei einer besonderen Ausführungsform der erfindungsgemäßen Aufschlämmung in dieser vorhandene Polyanion ist vorteilhafterweise ein Polyanion, das andere Anionen als anorganische Säureanionen enthält und insbesondere ein Polymeres oder Copolymeres, welches anionische Monomereinheiten enthält, die von Monomeren der folgenden Gruppe stammen: Acrylsäure und ihre Salze, Methacrylsäure und ihre Salze, Vinylbenzolsulfonsäure und ihre Salze, 2-Acrylamino-2-methylpropansulfonsäure und ihre Salze, 2-Sulfoethylmethacrylat und seine Salze. Die Konzentration dieses Polyanions in der Aufschlämmung beträgt beispielsweise 1 bis 50 g/l, jedoch vorzugsweise 10 bis 30 g/l.

65 Bevorzugte Polyanionen sind die Acrylpolymeren oder -copolymeren, insbesondere die Polyacrylate, Polymethacrylate, die Copolymeren aus Acrylsäureester und Methacrylsäureester sowie deren Gemische.

70 Aufschlämmungen nach der Erfindung können in ihren Ausführungsformen eine Viskosität im Bereich von 500 cP (0,5 Pa · s) und 1500 cP (1,5 Pa · s) sowie einen Trockensubstanzgehalt von mehr als 60 Gew.-% aufweisen.

75 Gemäß einem anderen Merkmal der erfindungsgemäßen Aufschlämmungen enthalten sie einen beträchtlichen Anteil an dicken Teilchen wie Teilchen mit einer Korngröße oberhalb 100 µm. So enthält in ihren Ausführungsformen die Aufschlämmung nach der Erfindung Calciumhydroxid- und/oder Magnesiumhydroxidteilchen von beträchtlicher Korngröße. Die Aufschlämmungen nach der Erfindung zeichnen sich durch gute Stabilität oder hohen Widerstand gegenüber der Sedimentation aus, was ihren Transport und ihren Einsatz bzw. ihre Verwendung erleichtert.

80 Vorteilhafterweise haben mindestens 20%, vorzugsweise mindestens 30% der Calciumhydroxidteilchen eine Korngröße bzw. einen Durchmesser über 100 µm. Gemäß einem besonderen Merkmal einer solchen Kalkaufschlämmung ist die Viskosität im Bereich von 500 cP (0,5 Pa · s) und 1500 cP (1,5 Pa · s) sowie ein Trockensubstanzgehalt von mehr als 60 Gew.-% aufweisen.

chlämmung weisen mehr als 80% der Calciumhydroxidteilchen eine Korngröße oberhalb 20  $\mu\text{m}$  auf.

Die erfindungsgemäße Aufschlämmung ist in einer Ausführungsform eine Aufschlämmung, die im wesentlichen nur  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  enthält. So enthält entsprechend einer Besonderheit dieser Ausführungsform die Aufschlämmung weniger als 5 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 1 Gew.-% und sogar etwa nur 0 Gew.-% Magnesiumhydroxid, bezogen auf das Gesamtgewicht an Calciumhydroxid und Magnesiumhydroxid.

Die Erfindung betrifft ebenfalls ein Verfahren zur Herstellung einer Kalk- und/oder Magnesiumhydroxid-Aufschlämmung, insbesondere einer Aufschlämmung, die einen Trockensubstanzgehalt von mehr als 50 Gew.-% und eine Viskosität von weniger als 1500 cP (1,5 Pa · s) aufweist, d. h. einer Kalkaufschlämmung nach der Erfindung.

Entsprechend dem erfindungsgemäßen Verfahren wird Calciumoxid und/oder Magnesiumoxid mit mindestens einer wäßrigen Lösung gelöscht, die mindestens ein Anion oder ein Polyanion einer anorganischen Säure enthält, vorteilhafterweise einer starken anorganischen Säure und insbesondere  $\text{SO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^-$ ,  $\text{Cl}^-$  oder ein Gemisch von diesen und/oder ein Polyanion, das  $\text{SO}_3^-$  oder  $\text{SO}_4^-$  oder  $\text{Cl}^-$  oder deren Gemisch enthält; man gibt zu der wäßrigen Lösung ein Polyanion vor, während oder am Ende der Reaktion des Löschens des Calciumoxids und/oder Magnesiumoxids.

Vorteilhafterweise wird im Verlauf oder am Ende der Reaktion ein Polyanion zugesetzt, das andere Anionen als anorganische Säureanionen enthält, insbesondere ein Polymer oder Copolymer, welches anionische Monomereinheiten umfaßt, welche von Monomeren stammen, die zu der Gruppe bestehend aus Acrylsäure und ihre Salze, Methacrylsäure und ihre Salze, 2-Acrylamino-2-methylpropansulfinsäure und ihre Salze, 2-Sulfoethylmethacrylat und seine Salze gehören.

Die Reaktion des Löschens von  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  oder einem ihrer Gemische wird vorteilhafterweise mit Hilfe einer Lösung vorgenommen, die 1 bis 50 g/l, vorzugsweise 6 bis 50 g/l und insbesondere 6 bis 30 g/l  $\text{SO}_4^-$  und/oder  $\text{Cl}^-$  enthält.

Bei dieser Löschreaktion wird das Reaktionsmedium in Bewegung und die Temperatur des Mediums bei unterhalb 30°C, vorzugsweise bei 20°C, gehalten.

Vorteilhafterweise wird die Reaktion des Löschens durch Messen der Viskosität des Reaktionsmediums kontrolliert bzw. geregelt. Beispielsweise setzt man Calciumoxid und/oder Magnesiumoxid der Lösung zu, bis eine Viskosität im Bereich von 300 bis 1200 cP (0,3 bis 1,2 Pa · s) erreicht ist.

Gemäß einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden Calciumoxid und/oder Magnesiumoxid mit einer wäßrigen Lösung gelöscht, die mindestens ein Anion einer anorganischen Säure, insbesondere  $\text{SO}_4^-$  und  $\text{Cl}^-$  oder ein Polyanion einer anorganischen Säure enthält, bis das Reaktionsgemisch eine Viskosität im Bereich von 300 bis 1200 cP aufweist; dann wird dem Gemisch ein acrylisches Polymer oder Copolymer zugesetzt, vorzugsweise ausgewählt aus einem Polyacrylat oder Polymethacrylat oder einem Copolymeren aus Acrylsäure- und Methacrylsäureestern oder einem Gemisch aus diesen, so daß die genannte Viskosität vermindert wird; dann wird noch Calciumoxid und/oder Magnesiumoxid zu dem Gemisch zugegeben, um dieses zu lösen, bis man eine Viskosität im Bereich von 300 bis 1200 cP erhält.

Gemäß einer besonderen Ausführungsform wird das Calciumoxid mit Hilfe einer wäßrigen Lösung gelöscht, die mindestens ein Anion, vorzugsweise ein Polyanion einer anorganischen Säure sowie ein acrylisches Polymer und/oder Copolymer enthält.

Die Aufschlämmung von Kalk- und/oder Magnesiumhydroxid, die beispielsweise in der vorstehend beschriebenen Weise hergestellt worden ist, kann dann einer Phasentrennung (beispielsweise einer Filtration) unterworfen werden, um eine Feststoffphase (die die Teilchen enthält) und eine flüssige Phase zu erhalten.

Die Feststoffphase, die vorteilhaft getrocknet wird, wird dann vermahlen, um Mikroblättchen, insbesondere von Calciumhydroxid, zu bilden. Diese Mikroblättchen können dann, wenn erforderliche, getrocknet werden.

Nach dem erneuten Vermischen dieser Mikroblättchen mit Wasser kann eine Aufschlämmung von Kalk- und/oder Magnesiumhydroxid erhalten werden, die insgesamt Mikroblättchen von Calciumhydroxid und/oder Magnesiumhydroxid enthält.

Die Erfindung betrifft daher auch eine Aufschlämmung, welche Mikroblättchen von Calcium- und/oder Magnesiumhydroxid enthält.

Solche Mikroblättchen weisen vorteilhaft eine Dicke bzw. Stärke von weniger als 0,5  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise von weniger als 0,3  $\mu\text{m}$  auf und können bei Ausführungsformen zueinander parallele Unter- und Oberseiten aufweisen, wobei die Oberfläche dieser (beiden) Seiten weniger als 200  $\mu\text{m}^2$ , vorzugsweise weniger als 100  $\mu\text{m}^2$  beträgt.

Die Erfindung betrifft ebenfalls Mikroblättchen von Calcium- und/oder Magnesiumhydroxid, die vorteilhaft eine Dicke von weniger als 0,5  $\mu\text{m}$  (vorzugsweise weniger als 0,3  $\mu\text{m}$ ) aufweisen sowie eine untere Außenseite und eine obere Außenseite, die zueinander parallel liegen, wobei die Oberfläche dieser Seiten bzw. Flächen weniger als 200  $\mu\text{m}^2$ , vorzugsweise weniger als 100  $\mu\text{m}^2$  beträgt.

Wenn man das Reaktionsgemisch nur einer Phasentrennung, beispielsweise einer Filtration, und gegebenenfalls einer Trocknung unterwirft, erhält man Körner oder Teilchen von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  in Form von Mikroblättchen in einer Dicke von weniger als 0,5  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise von weniger als 0,3  $\mu\text{m}$ . Diese Mikroblättchen weisen vorzugsweise eine untere Außenseite und eine obere Außenseite auf, die zueinander parallel verlaufen, wobei die Fläche dieser Seiten weniger als 200  $\mu\text{m}^2$ , vorzugsweise weniger als 100  $\mu\text{m}^2$  beträgt.

Gemäß einer Ausführungsform weisen solche Körner bzw. weist ein solches Granulat eine mittlere Korngröße von mehr als 20  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise von mehr als 50  $\mu\text{m}$  auf. Vorzugsweise liegt die Korngröße von mehr als 80% der Teilchen oder Körner oberhalb 20  $\mu\text{m}$ .

Besonders vorteilhafte Körner oder Granulate sind diejenigen mit einer Korngröße von mehr als 100  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise von mehr als 250  $\mu\text{m}$ .

# DE 43 02 539 A1

Diese Körner bzw. Granulate nach der Erfindung besitzen große Poren (beispielsweise von 30 bis 35  $\mu\text{m}$ ), so daß sie vorteilhafterweise zum Einfangen von dicken Teilchen verwendet werden.

Weitere Einzelheiten und Merkmale der Erfindung gehen aus der folgenden Beschreibung hervor, in der auf die Herstellungsbeispiele sowie auf die beigefügten Zeichnungen Bezug genommen wird.

5 In den Zeichnungen zeigt

Fig. 1 eine schematische Ansicht einer Anlage, die zur Herstellung einer Aufschlämmung nach der Erfindung verwendet werden kann; und

Fig. 2 und 3 Ansichten bzw. Aufnahmen eines Calciumhydroxidkorns nach der Erfindung.

Die zur Herstellung der Aufschlämmung nach der Erfindung genützte Anlage umfaßt einen Bottich 1, 10 versehen mit einem Kühlmantel 11 und einem Rührwerk 12 (vorzugsweise vom Typ Ankerrührer). Das Calcium- und/oder Magnesiumoxid oder das Calcium- und/oder Magnesiumhydroxid wird in einen Trichter 2 gefüllt und dem Bottich 1 über eine Endlosschnecke 3 zugeführt. Die Geschwindigkeit des Rührwerks beträgt beispielsweise 200 bis 600 UpM.

Wasser, das Anion einer anorganischen Säure und das Polyanion werden jeweils dem Bottich 1 über die 15 Leitungen 41 bzw. 42 bzw. 43 zugeführt.

Der Bottich 1 weist an seinem Boden eine Austragsleitung 5 für die entstandene Kalk- und/oder Magnesiumhydroxid-Aufschlämmung auf.

Vorteilhafterweise ist der Bottich 1 auch mit einer Vorrichtung 6 zum Messen der Viskosität ausgestattet, die an ein Regelungssystem 7 angeschlossen ist, welches auf den Motor 8 einwirkt, der die Endlosschnecke 3 20 antreibt. Dieses System 7 ermöglicht dann, die Zugabegeschwindigkeit von  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  und/oder  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  zu steuern, um das vorgegebene Viskositätsniveau zu erhalten, d. h. um am Ende des Arbeitsganges ein Produkt mit einer vorbestimmten Viskosität zu erhalten.

Ein Temperaturfühler 9 ist an ein Steuersystem 10 eines Einlaßventils 21 für eine Kühlflüssigkeit in den Mantel 11 des Bottichs 1 angeschlossen. Auf diese Weise kann sichergestellt werden, daß die Temperatur des im Bottich 25 enthaltenen Gemisches eine vorbestimmte Temperatur, beispielsweise  $40^\circ\text{C}$ , vorzugsweise  $30^\circ\text{C}$ , nicht übersteigt.

## Herstellungsbeispiele

30

### Beispiel 1

Zu einer wässrigen Lösung, die 10 g/l  $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  enthielt, wurde Calciumoxid gegeben. Während der exothermen Hydratationsreaktion wurde die Temperatur des Mediums bei etwa  $30^\circ\text{C}$  gehalten. Diese Hydratationsreaktion wurde unter Röhren (Umdrehungsgeschwindigkeit 400 UpM) durchgeführt.

35 Das in der Lösung vorhandene Calciumsulfat hemmte die Hydratationsreaktion, d. h. verringerte die Hydratationsgeschwindigkeit und ermöglichte somit ein besseres Ablösen der bei der Reaktion freigesetzten Wärme.

Sobald die Viskosität des Reaktionsgemisches 800 cP betrug, wurde Natriumpolyacrylat in einer Menge entsprechend 1% des angestrebten Gewichtes von Calciumhydroxid in der Kalkaufschlämmung zugesetzt. Nach diesem Zusatz wies das gerührte Gemisch eine Viskosität von 300 cP (0,3  $\text{Pa} \cdot \text{s}$ ) auf. Dann wurde weiter Calciumoxid zu dem Gemisch gegeben, bis die Viskosität etwa 800 cP betrug. Während der Hydratationsreaktion des Calciumoxids wurde die Temperatur des Reaktionsmediums bei etwa  $30^\circ\text{C}$  gehalten.

Die auf diese Weise hergestellte Aufschlämmung wies eine Konzentration an  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  von etwa 65% auf.

### Beispiel 2

45

Beispiel 1 wurde wiederholt mit der Abwandlung, daß zunächst eine Lösung enthaltend 10 g/l  $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$  und 6 g/l Natriumpolyacrylat hergestellt und dann der ungelöschte Kalk mit Hilfe dieser Lösung gelöscht wurde, bis man eine Viskosität von 800 cP erhielt. Die auf diese Weise erhaltene Aufschlämmung wies eine Konzentration an  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  von etwa 65–70 Gew.-% auf.

50 Durch Filtrieren wurden aus dieser Aufschlämmung  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Teilchen gewonnen, wie sie in den Fig. 2 und 3 gezeigt sind. Diese Teilchen zeigten sich in Form eines Ganzen oder eines Gemisches von Mikroblättchen. Die Dicke dieser Mikroblättchen lag in der Größenordnung von 0,1 bis 0,2  $\mu\text{m}$ . Diese Mikroblättchen wiesen eine untere Außenseite und eine obere Außenseite auf, die zueinander parallel verliefen. Die Oberfläche dieser Seiten betrug etwa 25 bis 50  $\mu\text{m}^2$ .

55 In der folgenden Tabelle sind die Korngrößenverteilungen der in diesem Beispiel hergestellten Kalkaufschlämmung und einer Aufschlämmung vom klassischen Typ, d. h. nach dem Stand der Technik, aufgeführt.

60

65

Tabelle

	Aufschlämmung gemäß Beispiel	Aufschlämmung gemäß Stand der Technik
$\text{Ca(OH)}_2$ Gew.-%	65-70	25-35
Gew.-% Teilchen mit einer Korngröße von		
+ 500 $\mu\text{m}$	5	
+ 250 $\mu\text{m}$	17	
+ 200 $\mu\text{m}$	25	
+ 100 $\mu\text{m}$	36	
+ 80 $\mu\text{m}$	40	
+ 10 $\mu\text{m}$		5
+ 5 $\mu\text{m}$		15
+ 2 $\mu\text{m}$		50

Wie die Tabelle zeigt, ist die erfindungsgemäße Aufschlämmung dieses Beispiels durch die Anwesenheit von Teilchen oder Körnern mit einer mittleren Korngröße von weit über 20  $\mu\text{m}$  (um etwa 50  $\mu\text{m}$  mehr) gekennzeichnet. Tatsächlich weisen mehr als 80 Gew.-% der Teilchen eine Korngröße von über 20  $\mu\text{m}$  auf. Eine beträchtliche Anzahl der Teilchen weist eine Korngröße von mehr als 250  $\mu\text{m}$  auf.

## Beispiel 3

Beispiel 1 wurde wiederholt mit der Abwandlung, daß eine Lösung, die 20 g/l  $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  anstelle einer Lösung, die 10 g/l  $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$  enthielt, eingesetzt wurde. Auf diese Weise konnte eine Kalkaufschlämmung hergestellt werden, die etwa 65 Gew.-%  $\text{Ca(OH)}_2$  enthielt.

Trotz der Anwesenheit einer beträchtlichen Menge von Körnern mit einer Korngröße über 200  $\mu\text{m}$  wurde festgestellt, daß eine solche Kalkaufschlämmung eine ausgezeichnete Stabilität von mehr als 24 Stunden ohne Rühren sowie von mehr als 15 Tagen bei leichtem Rühren (100 UpM) aufwies.

In der folgenden Tabelle sind die Werte für die Viskosität der Kalkaufschlämmung in einem Bottich und unter leichtem Rühren aufgeführt.

Verweilzeit (Tage)	Viskosität (cP)
1	315
2	310
3	320
4	315
5	307
6	315

Eine solche Kalkaufschlämmung kann Dank ihrer Stabilität leicht in Tankwagen transportiert und aus diesem abgegeben werden.

## Beispiel 4

Beispiel 2 wurde wiederholt mit der Abwandlung, daß die Temperatur des Mediums bzw. Gemisches nicht bei einer Temperatur unterhalb 40°C gehalten wurde.

5 In der folgenden Tabelle sind die Temperaturen des Mediums nach Zugabe von 150 g CaO in 600 ml einer wässrigen Lösung, die gegebenenfalls CaSO<sub>4</sub> sowie Natriumpolycarbonat enthielt, aufgeführt.

10	Zusatz			
15	CaSO <sub>4</sub> · 1/2 H <sub>2</sub> O	0	2 g/l	10 g/l
	Natriumpolycarbonat	0	2 g	2 g
20	Temperatur °C nach X Minuten			
25	0	20	20	20
	1	48	40	37
	3	54	49	44
30	5	60	55	48

35 Dieses Beispiel zeigt, daß es zwar nicht möglich ist, ein Ca(OH)<sub>2</sub> Granulat gemäß der Erfindung in Abwesenheit eines Polyanions (Natriumpolycarbonat) herzustellen, das CaSO<sub>4</sub> aber ermöglicht, die Hydratationsgeschwindigkeit des (ungelöschten) Kalks und damit die Geschwindigkeit der Freisetzung von Wärme bei dieser Reaktion herabzusetzen.

40 Weitere Beispiele für das erfindungsgemäße Verfahren wurden durchgeführt. In diesen Beispielen wurden eingesetzt:

CaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub> als Substanzen, die ein Anion einer anorganischen Säure freisetzen, Natrium- und/oder Ammoniumsalze einer Polycarbonsäure sowie gemischte Salze von polymerer Acrylsäure als Substanzen, die ein Polyanion freisetzen und MgO sowie CaO · MgO als Ausgangsstoffe, die gelöscht werden sollten, für die Herstellung der Aufschämmung.

45 Diese Beispiele haben gezeigt, daß es bei Verwendung dieser Stoffe möglich war, Aufschämmungen mit hoher Konzentration an Trockensubstanz (60 bis 70%) und mit einer Viskosität von weniger als 1000 cP (1 Pa · s) zu erhalten.

50 Die erfindungsgemäße Kalkaufschämmung wird vor allem Dank der Form und der Größe ihrer Teilchen (Mikroblättchen, Makroporen, beträchtliche Korngröße, geringer Gehalt an Wasser (25 bis 30%)) mit Vorteil für die Behandlung von Industrieabfällen eingesetzt, beispielsweise von Industrie-Abfällen (flüssig oder gasförmig), von Abfällen, die Schwermetalle enthalten usw.

55 Die erfindungsgemäßen Granulate, insbesondere der Teil davon mit einer Korngröße über 200 µm werden/wird vorteilhafterweise verwendet, um Filterbetten herzustellen. Solche Körner oder Granulate weisen eine geringe spezifische Oberfläche (9 m<sup>2</sup>/g gegenüber 20 bis 25 m<sup>2</sup>/g für Ca(OH)<sub>2</sub> einer bekannten Aufschämmung) auf, aber Makroporen oder Käfige von 20 bis 50 µm.

60 Schließlich wurde durch Vermahlen des Granulats einer Kalkaufschämmung, erhalten durch Filtrieren und Trocknen, ein Gemisch von Mikroblättchen aus Ca(OH)<sub>2</sub> erhalten. Solche Mikroblättchen werden aufgrund ihrer geringen Dicke (0,2 bis 0,3 µm und wegen ihrer Oberfläche (25 bis 30 µm<sup>2</sup>) vorteilhafterweise bei der Herstellung von Filmen und Folien aus Kunststoffmaterialien, cellulosischen Materialien (Papier...) usw. verwendet. Solche Mikroblättchen wirken als Flammverzögerer.

Die in der Beschreibung angegebenen Viskositätswerte sind Werte nach Brookfield, bestimmt mit der Nadel Nr. 3 und bei einer Umdrehungsgeschwindigkeit von 60 UpM.

## Patentansprüche

65 1. Kalk- und/oder Magnesiumhydroxid-Aufschämmung mit einem Trockensubstanzgehalt von mehr als 60%, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein Anion oder ein Polyanion einer anorganischen Säure und ein Polyanion enthält, um in der Aufschämmung eine Viskosität von weniger als 1500 cP, vorzugsweise im

Bereich von 500 bis 1500 cP sicherzustellen.

2. Aufschämmung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Anion oder Anion des Polyanions einer anorganischen Säure ausgewählt wird aus  $\text{SO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^-$  und  $\text{Cl}^-$ . 5

3. Aufschämmung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie 1 bis 50 g/l des Anions oder des Anions des Polyanions einer anorganischen Säure enthält.

4. Aufschämmung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie 6 bis 50 g/l, vorzugsweise 6 bis 30 g/l des Anions oder Anions des Polyanions der anorganischen Säure enthält.

5. Aufschämmung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyanion ein Polymer oder Copolymer ist, welches anionische Monomereneinheiten enthält, die von Monomeren aus der Gruppe umfassend Acrylsäure und ihre Salze, Methacrylsäure und ihre Salze, Vinylbenzylsulfonsäure und ihre Salze, Acrylamino-2-methylpropansulfonsäure und ihre Salze, 2-Sulfoethylmethacrylat und seine Salze stammen. 10

6. Aufschämmung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie 1 bis 50 g/l, vorzugsweise 5 bis 30 g/l Polyanion enthält.

7. Aufschämmung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein Anion oder Polyanion einer anorganischen Säure und ein Polyanion ausgewählt aus den acrylichen Polymeren und Copolymeren enthält. 15

8. Aufschämmung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die acrylichen Polymeren und Copolymeren ausgewählt sind aus den Polyacrylaten, Polymethacrylaten, Copolymeren von Acrylsäure- und Methacrylsäureestern und deren Gemischen. 20

9. Aufschämmung nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens 20%, vorzugsweise mindestens 30% der Calciumhydroxidteilchen eine Korngröße von mehr als 100  $\mu\text{m}$  aufweisen.

10. Aufschämmung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß mehr als 80% der Calciumhydroxidteilchen eine Korngröße von mehr als 20  $\mu\text{m}$  aufweisen. 25

11. Aufschämmung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß sie Mikroblättchen aus Calciumhydroxid enthält.

12. Aufschämmung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Mikroblättchen eine Dicke von weniger als 0,5  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise von weniger als 0,3  $\mu\text{m}$  aufweisen. 30

13. Aufschämmung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Mikroblättchen eine untere Außenseite und eine obere Außenseite aufweisen, die zueinander parallel verlaufen und daß die Oberfläche dieser Seiten weniger als 200  $\mu\text{m}^2$ , vorzugsweise weniger als 100  $\mu\text{m}^2$ , beträgt. 35

14. Aufschämmung nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie weniger als 5 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 1 Gew.-% Magnesiumhydroxid, bezogen auf das Gesamtgewicht von Calciumhydroxid und Magnesiumhydroxid, enthält.

15. Verfahren zur Herstellung einer Kalkaufschämmung nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man Calciumoxid und/oder Magnesiumoxid mit Hilfe einer wäßrigen Lösung löscht, die mindestens ein Anion oder ein Polyanion einer anorganischen Säure enthält und daß man der wäßrigen Lösung vor, während oder am Ende der Reaktion des Löschens ein Polyanion zusetzt. 40

16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß man das Calciumoxid und/oder Magnesiumoxid mit einer Lösung löscht, die mindestens ein Anion, ausgewählt aus  $\text{SO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^-$  und  $\text{Cl}^-$  und/oder ein Polyanion, enthaltend  $\text{SO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^-$  und  $\text{Cl}^-$ , enthält und daß man im Verlauf der Reaktion oder am Ende der Reaktion ein Polymer oder Copolymer zusetzt, das anionische Monomereneinheiten enthält, die aus Monomeren hervorgegangen sind, welche der Gruppe, umfassend Acrylsäure und ihre Salze, Methacrylsäure und ihre Salze, Vinylbenzylsulfonsäure und ihre Salze, Acrylamino-2-methylpropansulfonsäure und ihre Salze und 2-Sulfoethylmethacrylat und seine Salze, angehören. 45

17. Verfahren nach Anspruch 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, daß man das Calciumoxid mit einer Lösung löscht, die 1 bis 50 g/l, vorzugsweise 6 bis 30 g/l,  $\text{SO}_4^-$  und/oder  $\text{Cl}^-$  enthält. 50

18. Verfahren nach Anspruch 16 oder 17, dadurch gekennzeichnet, daß man im Verlauf oder am Ende der Reaktion ein Polyanion, ausgewählt aus einem Polyacrylat oder Polymethacrylat oder einem Copolymeren von Acrylsäure- und Methacrylsäureestern oder einem Gemisch aus diesen so zusetzt, daß die Konzentration an Polyanion, ausgewählt aus einem Polyacrylat oder Polymethacrylat oder einem Copolymeren von Acrylsäure- und Methacrylsäureestern oder einem Gemisch aus diesen im Bereich von 1 bis 50 g/l, vorzugsweise im Bereich von 5 bis 30 g/l, liegt. 55

19. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß man das Reaktionsgemisch röhrt und die Temperatur des Reaktionsgemisches unterhalb 30°C, vorzugsweise unterhalb 20°C, hält.

20. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß man die Viskosität des Reaktionsmediums regelt. 60

21. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß man der Lösung Calciumoxid zusetzt, bis zu einer Viskosität im Bereich von 300 bis 1200 cP.

22. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß man Calciumoxid und/oder Magnesiumoxid mit einer wäßrigen Lösung, die mindestens ein Anion einer anorganischen Säure, insbesondere  $\text{SO}_4^-$  und  $\text{Cl}^-$  oder ein Polyanion einer anorganischen Säure, enthält, löscht, bis das Reaktionsgemisch eine Viskosität im Bereich von 300 bis 1200 cP aufweist und daß man dann dem Gemisch ein Acrylpolymer oder -copolymer, vorzugsweise ausgewählt aus einem Polyacrylat oder Polymethacrylat oder ein Copolymer aus Acrylsäure- und Methacrylsäureestern oder einem Gemisch aus diesen zusetzt, um die Viskosität zu vermindern und daß man dann dem Gemisch noch Calciumoxid und/oder Magnesiumoxid zusetzt, bis man eine Viskosität im Bereich von 300 bis 1200 cP erhält. 65

# DE 43 02 539 A1

23. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß man Calciumoxid mit einer Lösung löscht, die mindestens ein Anion einer anorganischen Säure, vorzugsweise ein Polyanion einer anorganischen Säure und ein Acrylpolymer und/oder -copolymer enthält.

5 24. Mikroblättchen von Calciumhydroxid und/oder Magnesiumhydroxid mit einer Dicke von weniger als 0,5 µm, vorzugsweise von weniger als 0,3 µm, die eine untere und eine obere Seite aufweisen, die zueinander parallel verlaufen, wobei die Fläche dieser Seiten weniger als 200 µm<sup>2</sup>, vorzugsweise weniger als 100 µm<sup>2</sup>, beträgt.

10 25. Verfahren, das zur Herstellung von Mikroblättchen nach Anspruch 24 angewandt werden kann, bei dem man eine Aufschämmung nach einem der Ansprüche 1 bis 10 herstellt, dadurch gekennzeichnet, daß man das Medium einer Phasentrennung unterwirft, bei der man eine Feststoffphase und eine flüssige Phase erhält, daß man gegebenenfalls die Feststoffphase trocknet, daß man die Feststoffphase vermahlt und daß man gegebenenfalls die vermahlene Feststoffphase trocknet.

15 26. Korn oder Granulat von Calciumhydroxid und/oder Magnesiumhydroxid in Form eines Gemisches von Mikroblättchen nach Anspruch 24.

27. Korn oder Granulat nach Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, daß es eine mittlere Korngröße von mehr als 20 µm, vorzugsweise von mehr als 50 µm, aufweist.

28. Korn oder Granulat nach Anspruch 27, dadurch gekennzeichnet, daß mehr als 80% der Teilchen eine Korngröße von mehr als 20 µm aufweisen.

29. Korn oder Granulat nach Anspruch 27, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Korngröße von mehr als 100, vorzugsweise von mehr als 250 µm, aufweist.

20 30. Verfahren zur Herstellung von Körnern oder Granulat nach einem der Ansprüche 26 bis 29, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Aufschämmung nach einem der Ansprüche 1 bis 10 herstellt und das Medium einer Phasentrennung und gegebenenfalls einer Trocknung unterwirft.

25

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

30

35

40

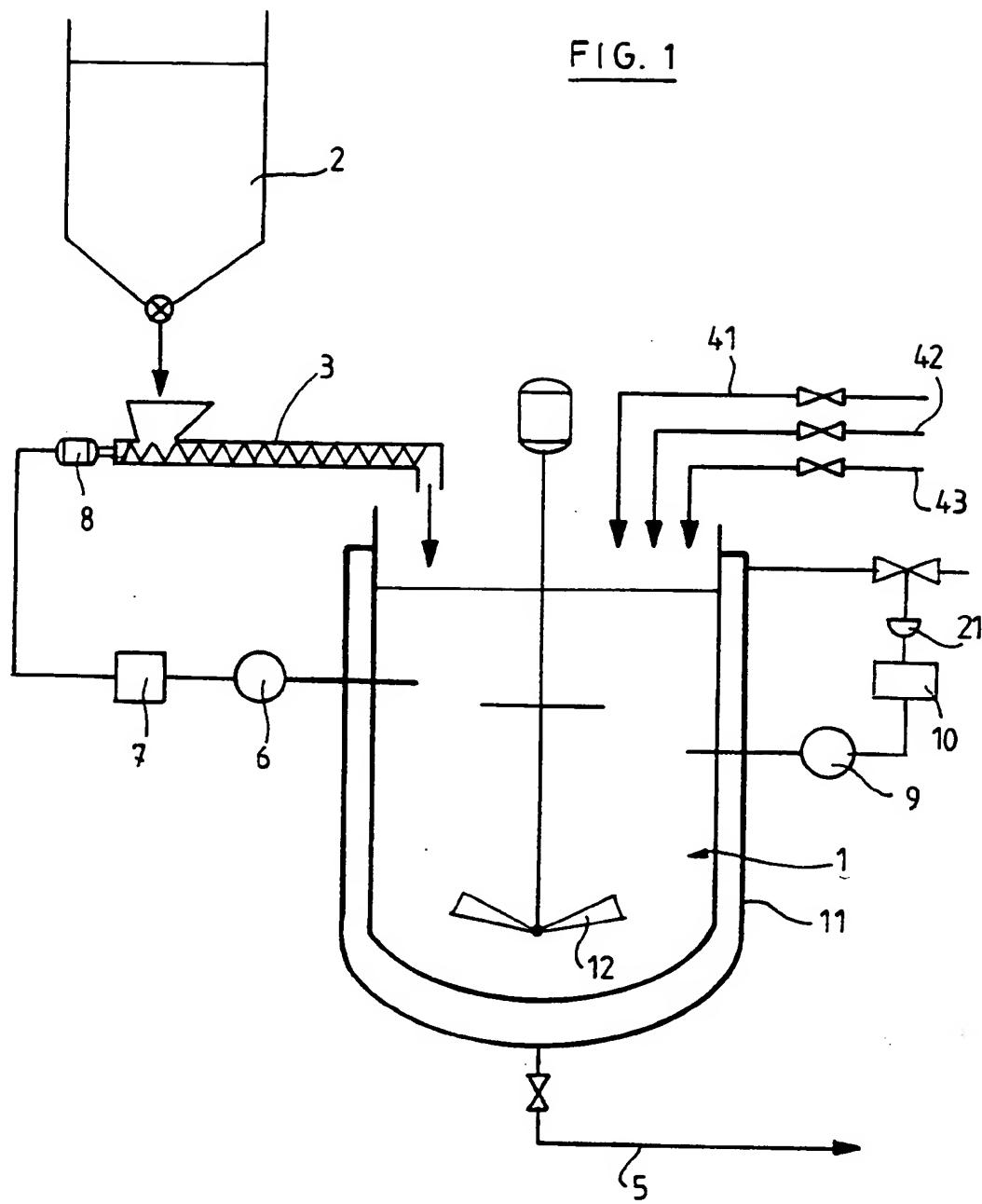
45

50

55

60

65



Nummer:  
Int. Cl.<sup>5</sup>:  
Offenlegungstag:

DE 43 02 539 A1  
C 04 B 2/00  
5. August 1993

FIG. 2

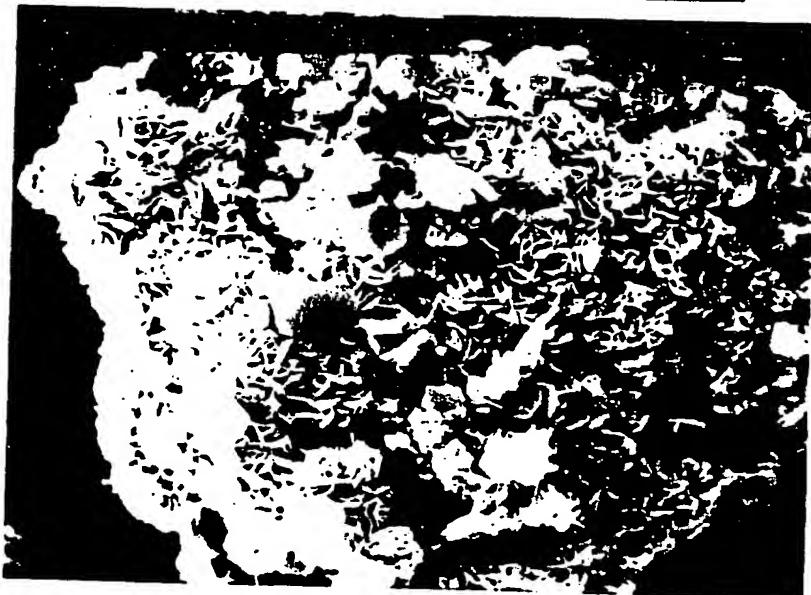


FIG. 3



308 031/538

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**